Zur

Constitution des Dinitro-β-Naphtols.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM DIENSTAG, DEN 1. MÄRZ 1892,

VON

EUGEN LOEWE.

AUS ZÜLZ I. SCHL.

OPPONENTEN:

P. Bruck, cand. phil.
L. Michaelis, cand. phil.
O. Friedeberg, Dr. phil.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0053

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Treue

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Isomeriefälle der Naphtalinreihe sind naturgemäss ungleich zahlreicher, als die der Benzolreihe. Während bekanntlich nur ein Mono- und drei Biderivate des Benzols möglich sind, leiten sich vom Naphtalin zwei Mono- und zehn Biderivate (bei gleichen Substituenten) ab. Es ist daher ganz erklärlich, dass die Konstitutionsverhältnisse der Naphtalinderivate noch nicht in so erschöpfender Weise klargelegt worden sind, wie die der Benzolabkömmlinge. Selbst technisch so hochwichtige Körper, wie beispielsweise das „Martiusgelb" genannte ortho-para-Dinitro-α-Naphtol sind in ihren Isomeren noch nicht einghender untersucht worden. Das einzige bisher bekannte Isomere des Dinitro-αNaphtols ist das zuerst von Wallach und Wichelhaus[1]) dargestellte Dinitro-β-Naphtol. Es schien daher von Interesse, die näheren Beziehungen aufzufinden, in welchen dasselbe zu dem seiner Konstitution nach bekannten Martiusgelb steht.

Von den gelben Naphtalinfarbstoffen, die bis jetzt in der Praxis allgemeinen Eingang gefunden haben, ist das Dinitro-α-Naphtol einer der schönsten und echtesten. Es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattierungen vom hellen Citronengelb bis tiefgoldgelb und findet demgemäss eine sehr bedeutende Verwendung in der Wollfärberei, sowie bei Wollen- und Teppichdruck. Die damit erzeugten Farben zeichnen sich durch eine sehr glänzende, goldgelbe Nuance aus, abweichend von der ebenfalls gelb färbenden Pikrinsäure, welche immer grünlich gelbe Töne liefert. Die Färbekraft des Martiusgelb ist so gross, dass man mit einem Kilo des getrockneten Kali- oder Natronsalzes, in welcher Form es hauptsächlich in den Handel gebracht wird, beinahe 200 Kilo Wolle in noch schönem Gelb ausfärben kann.

[1]) Berichte d. Deutschen chem. Ges. III 846.

Martius[1]) stellte den nach ihm benannten Farbstoff dar durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine saure und verdünnte Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin. Die so entstehende Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol wird nach Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, es tritt nach kurzer Zeit unter Stickstoffentwicklung eine heftige Reaktion ein und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich gelbe, nadelförmige Krystalle ab, die zum grössten Teil aus Dinitro-α-Naphtol bestehen. Der Bildungsprozess verläuft nach folgenden Gleichungen:

$C_{10} H_7 NH_2 . HCl + HNO_2 = C_{10} H_7 - N = N - Cl + 2H_2 O$

$C_{10} H_7 - N = N - Cl + H_2 O = C_{10} H_7 OH + 2 N + HCl$

$C_{10} H_7 OH + 2 H NO_3 = C_{10} H_5 OH (NO_2)_2 + 2 H_2 O$

Das durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf salzsaures α-Naphtylamin gebildete Diazonaphtol spaltet sich also beim Erhitzen in wässriger Lösung in Stickstoff und Naphtol und dies Letztere geht bei Gegenwart von freier Salpetersäure sofort in die entsprechende Dinitroverbindung über.

Obwohl nun die letzte der oben angeführten Gleichungen zeigt, dass die Bildung von Dinitro-α-Naphtol durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eben entstehendes α-Naphtol erfolgt, gelingt es nicht, aus fertigem α-Naphtol durch direkte Einwirkung von Salpetersäure zum Martiusgelb zu gelangen. Dagegen verläuft die Bildung von Dinitro-α-Naphtol aus Naphtylamin glatt nach folgenden von Martius an oben zitierter Stelle veröffentlichten Angaben.

Man setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von salzsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschroten Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, setzt man die nötige Menge Salpetersäure zu der Lösung und erwärmt darauf allmählich zum Kochen. Schon bei etwa 50° C. beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwicklung, und nach und nach scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen feiner gelber Krystalle ab, die sich schaumartig zusammen

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1868. N. F. IV, 80.

ballen. Das auf diese Weise gewonnene Dinitro-α-Naphtol wird durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisieren des Ammoniaksalzes gereinigt.

Wie bereits oben ewähnt ist, sind die von Darmstädter und Wichelhaus[1]) unter den mannigfachsten Bedingungen angestellten Versuche, α-Naphtol zu nitrieren, resultatlos verlaufen. Es wurden stets nur harzartige Produkte erhalten, aus denen man sich vergeblich bemühte, Nitroderivate des Naphtols zu isolieren. Dagegen haben die Genannten gefunden[2]), dass der Nitrierungsprozess ausnehmend glatt und leicht verläuft bei Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtolsulfosäure. Letztere gewinnt man nach einer Angabe von Schäffer[3]), indem man α-Naphtol mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt bis zur Lösung des Naphtols. Hierauf wird dieselbe in Wasser eingetragen, mit kohlensaurem Blei neutralisiert und die von Bleisulfat abfiltrierte Lösung zur Krystallisation eingedampft. In analoger Weise wird auch das β-Naphtol in die Sulfosäure übergeführt. Wenn man nun eine Lösung der α-Sulfosäure in Salpetersäure einträgt, so tritt bereits in der Kälte nach kurzer Zeit Rotfärbung der Flüssigkeit und in deren Folge Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers ein. Durch gelindes Erwärmen kann man den Prozess zweckmässig beschleunigen. Der durch Filtration getrennte Körper stellt nach dem Umkrystallisieren schwere, hellgelbe Krystalle dar, die sich mit dem aus α-Naphtylamin erhaltenen Martiusgelb vollständig identifizieren liessen.

Es hat sich demnach

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\HSO_3\end{matrix}$$

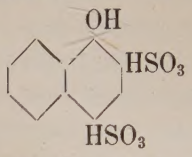
umgewandelt in

$$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\(NO_2)_2\end{matrix},$$

mit andern Worten, der Schwefelsäurerest HSO_3 wurde durch die Nitrogruppe verdrängt und ein Wasserstoffatom durch

[1]) Liebigs Annalen 152, 299 Darmstädter und Wichelhaus.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. II, 113.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. II, 90.

eine zweite Nitrogruppe substituiert. Mit grosser Leichtigkeit geht auch die Umwandlung der Naphtoldisulfosäure von nachstehender Konstitution:



in Binitro-α-Naphtol durch Zersetzen mit Salpetersäure von statten, wie Herr Prof. Dr. Witt mir privatim mitzuteilen die Güte hatte.

Einfacher indessen als die angegebenen Methoden zur Gewinnung des Martiusgelb scheint die von Ballo[1]) angegebene zu sein. Dieselbe entspricht der Pikrinsäurebildung aus dem Anilin. 1 Teil α-Naphtylamin mit 4 bis 6 Teilen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) zusammengebracht, erhitzen sich von selbst unter Entwickelung roter Dämpfe. Das Endprodukt ist eine braune leichte Substanz, die auf der gewöhnlich braun gefärbten Säure schwimmen bleibt. Verdünnt man nun mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen, so scheiden sich unter Stickstoffentwicklung weitere Portionen des Farbstoffes aus. Dieses Produkt besitzt ganz die von Martius angegebenen Eigenschaften.

Endlich seien noch zwei Darstellungsmethoden erwähnt, die ein mehr theoretisches als technisches Interesse haben.

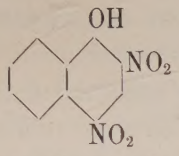
Nach Liebermann[2]) entsteht nämlich Binitro-α-Naphtol, wenn man β-Nitronaphtol in Alkohol löst und unter Zusatz der doppelten der theoretisch berechneten Menge an Salpetersäure kocht. Beim Erkalten krystallisieren säulenförmige Nadeln ganz vom Aussehen des Martiusgelb, dessen Schmelzpunkt sie auch besitzen.

Als letzte Gewinnungsweise von Binitro-α-Naphtol sei, wie Schultz[3]) erwähnt, noch angegeben die Behandlung von α-Naphtol mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bei 100°.

Das Dinitro-α-Naphtol ist schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol und krystallisiert aus Alkohol in feinen,

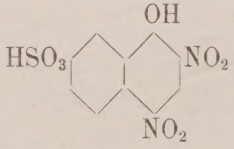
[1]) Zeitschrift f. Chemie 1870. N. F. 6, 51.
[2]) Liebigs Annalen 183, 251.
[3]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II.

hellgelben Nateln, welche bei 138° schmelzen. Die seiner Konstitution, auf welche ich später noch zurückkomme, entsprechende Formel ist:



In gewissem Zusammenhang mit dem Martiusgelb steht ein anderer, ebenfalls sehr geschätzter Naphtalinfarbstoff, nämlich das unter den Namen Naphtolgelb, Citronin, Säuregelb S in den Handel kommende Kalksalz, Natronsalz oder Ammoniaksalz der Dinitro-α-Naphtolsulfosäure. Dieselbe entsteht[1]) durch Nitrierung von α-Naphtoltrisulfosäure, wobei sich zeigt, dass sich der dritte Schwefelsäurerest, der übrigens, wie aus der weiter unten angegebenen Konstitution des Farbstoffs zu ersehen ist, im anderen Kern sitzt, nicht mehr gegen die Nitrogruppe austauschen lässt.

Die Dinitro-α-Naphtolsulfosäure lässt sich gut aus heisser Salzsäure umkrystallisieren und wird auf diese Weise in langen, gelben Nadeln erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie nach Graebe[2]) β-Sulfophtalsäure und besitzt daher folgende Konstitution:



Die Säure und ihre Salze färben wie Naphtalingelb, besitzen jedoch vor dem letzteren die Vorzüge, dass sie beim Dämpfen nicht flüchtig sind und sich inniger mit der Faser vereinigen.

Die eminente technische Bedeutung, weche das eben beschriebene Säuregelb und das Dinitro-α-Naphtol gefunden, haben seit Langem das Bestreben der Chemiker wachgerufen, durch entsprechende Behandlung des β-Naphtols, das in vieler Beziehung dem α-Naphtol ähnelt, einen dem Martiusgelb analogen Farbstoff zu gewinnen. Es wurden die ver-

[1]) D.R.P. No. 10785 (Bad. Anilin- und Sodafabrik).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XIV, 2028.

schiedensten Methoden zur Nitrierung des β-Naphtols angewendet, wobei sich die interessante Thatsache zeigte, dass sich das β-Naphtol und die β-Naphtolsulfosäure zur Salpetersäure gerade umgekehrt verhalten, wie das α-Naphtol und die entsprechende Sulfosäure.

Während nämlich, wie erwähnt, alle Versuche, α-Naphtol direkt zu nitrieren, resultatlos verliefen, haben Wallach und Wichelhaus[1]) in der unten näher angegebenen Weise durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf β-Naphtol ein Dinitro-β-Naphtol erhalten; und während andererseits Darmstädter und Wichelhaus[2]) durch Eintragen einer Lösung von α-Naphtolsulfosäure in Salpetersäure glatt und ohne Auftreten irgend welcher Nebenprodukte Dinitro-α-Naphtol darstellten, führte das analoge Verfahren bei der β-Naphtosulfosäure nicht einmal zu einem Mononitroprodukt.

Der Salpetersäure gegenüber findet also ein vollständig abweichendes Verhalten der beiden Naphtole statt.

Die von Wallach und Wichelhaus[1]) angegebene Darstellung des Dinitro-β-Naphtols ist eine umständliche und wenig ergiebige. Dieser Thatsache ist es wohl auch zuzuschreiben, dass dasselbe bei allen Aussichten, die es für eine nutzbringende Verwendung in der Technik bot, wenig untersucht worden ist. Um einen ausgedehnten Gebrauch dieses Körpers zu ermöglichen, war eine Darstellungsmethode nötig, welche bei nicht langwieriger Ausführung ein reines Produkt lieferte, und hierzu genügte eben die bisher bekannte Methode nicht. Zwar war schon die Gewinnung des Martiusgelb durch Diazotierung von salzsaurem α-Naphtylamin und darauffolgender Nitrierung ein Fingerzeig, wie sich analogerweise Dinitro-β-Naphtol aus β-Naphtylamin würde herstellen lassen, indessen hatte man damals die Darstellung des β-Naphtylamins im Grossen noch nicht gekannt.

Das β-Naphtylamin wurde von Liebermann und Scheiding[3]) entdeckt, welche es durch Reduktion von α-Brom-Nitronaphtalin mittelst Zinn und Salzsäure erhielten:

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. III, 846.
[2]) Liebigs Annalen 152, 299.
[3]) Liebigs Annalen 1876, 183, 264.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\\Br\end{cases} + 7\,H = C_{10}H_7NH_2 + HBr + 2\,H_2O$$

Dieser Weg, welcher für die systematische Entdeckung des von der Theorie vorausgesehenen β-Naphtylamins eingeschlagen worden war, ist für eine Gewinnung des β-Naphtylamins im Grossen viel zu weitläufig. Erst vier Jahre später gelang es Merz und Weith[1]), die Base durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorzinkammonium zu erhalten. Ein etwas später genommenes Patent[2]) der badischen Anilin- und Sodafabrik vereinfachte auch diese Darstellungsweise und führte zur technischen Gewinnung des β-Naphtylamins. Gegenwärtig benützt man die Modifikation des Verfahrens von Benz[3]), nach welchem man β-Naphtylamin erhält (bis zu 80 % vom Gewicht des angewandten β-Naphtols) durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorcalcium-Ammoniak.

1 Teil β-Naphtol wird mit 4 Teilen Chlorcalcium-Ammoniak zuerst 2 Stunden auf 230 – 250° und dann 6 Stunden auf 270 – 280° erhitzt. Das unveränderte Naphtol wird mit Natronlauge entzogen und das gebildete β-Naphtylamin durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von dem gleichzeitig entstehenden β-Dinaphtylamin befreit.

Die auf vorstehende Weise ermöglichte leichte Zugänglichkeit von β-Naphtylamin veranlasste nun Graebe und Drews[4]), dass β-Naphtylamin behufs Gewinnung von Dinitro-β-Naphtol in ganz analoger Weise zu behandeln wie Martius das α-Naphtylamin. Die Versuche, welche die Genannten in dieser Richtung anstellten, waren vom besten Erfolg begleitet, insofern es ihnen mit Leichtigkeit nach einer weiter unten näher beschriebenen Methode gelang, das β-Naphtylamin durch Diazotierung und Kochen der Diazolösung mit Salpetersäure in ein Dinitro-β-Naphtol überzuführen. Der Prozess verlief glatt und lieferte gute Ausbeuten.

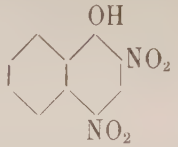
Leider zeigte die nähere Untersuchung, dass dem Dinitro-β-Naphtol auch nicht im entferntesten die färbende Eigenschaft innewohnt, die sein Isomeres, das Dinitro-α-Naphtol,

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 13, 1300.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 14, 1589. D.R.P. 14612.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 9.
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1171.

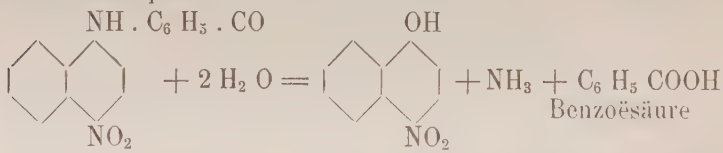
in so hervorragendem Masse auszeichnet. Das Dinitro-β-Naphtol färbt allerdings auch — in Form seines Kalium- und Natriumsalzes — und liefert denselben gelben Farbenton wie Naphtalingelb, aber es ist als Farbstoff völlig unsolid, weder seifen-, noch säure-, noch lichtecht und daher in der Technik absolut unbrauchbar.

Bei dem unleugbaren Zusammenhang zwischen dem Bau und der Farbstoffnatur aromatischer Körper war es von Interesse, festzustellen, durch welche Verschiedenheit in der Anordnung der substituierenden Gruppen sich der Mangel an färbender Kraft bei dem Dinitro-β-Naphtol erklärt. Das Martiusgelb hat die nachstehende Konstitution:

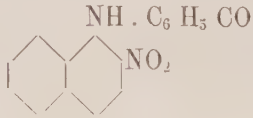


sie wurde in folgender Weise ermittelt[1]):

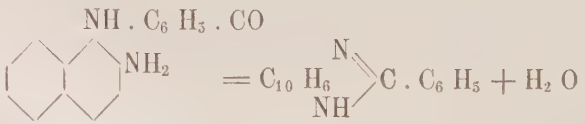
Wenn man das bei 224° schmelzende, schwer lösliche α-Nitrobenz-α-Naphtalin mit Kalilauge kocht, so erhält man α-Nitro-α-Naphtol



und bei der Reduktion α-Amidobenz-α-Naphtalid. Das in Alkohol leicht lösliche β-Nitrobenz-α-Naphtalid, aus welchem beim Kochen mit Kalilauge β-Nitro-α-Naphtol entsteht, geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in eine Anhydrobase über:



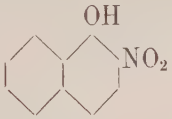
giebt reduziert:



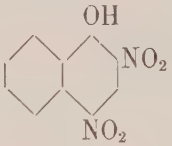
[1]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II.

Es nehmen daher die Stickstoffatome in demselben die Orthostellung ein. Hieraus folgt, dass auch die Stickstoffatome des dem Nitrobenz-α-Naphtalid analogen β-Nitroacet-α-Naphtalids die Orthostellung inne haben müssen und die Orthostellung der Hydroxyl- und Nitrogruppe im β-Nitro-α-Naphtol.

Wird das α-Nitrobenz-α-Naphtalid weiter nitriert, so erhält man ein Dinitrobenz-α-Naphtalid. Dasselbe geht beim häufigen Umkrystallisieren aus Eisessig in das Dinitroacet-α-Naphtalid über. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf 150° liefert letzteres ein Dinitro-α-Naphtylamin ($C_{10} H_5 (NO_2)_2 NH_2$). Beim Kochen des Dinitrobenz-α-Naphtylamins mit Kalilauge entsteht das bei 138° schmelzende Dinitronaphtol, das auch aus α-Nitro-α-Naphtol und β-Nitro-α-Naphtol entsteht und bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht. Da nun in dem β-Nitro-α-Naphtol die Nitro- und Hydroxylgruppe sich an demselben Kern befinden, so kommt ihm folgende Konstitution zu:



Daraus folgt für das Martiusgelb die Formel:



Die Konstitution des Dinitro-β-Naphtols festzustellen, soll die Aufgabe des folgenden Teils bilden.

Experimenteller Teil.

Das Dinitro-β-Naphtol wurde zuerst von Wallach und Wichelhaus[1]) in folgender Weise dargestellt.

β-Naphtol wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und mit verdünnter Salpetersäure im Überschuss auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung dunkelrot wird und geringe Mengen einer klebrigen Farbsubstanz sich aussondert. Nach möglichster Verdampfung des Alkohols und Wasserzusatz wird die Ausscheidung eine reichlichere. Das so gewonnene Produkt ist indessen sehr unrein. Zur Reinigung wurde die flockige, dunkelrote, zum Teil verharzte Masse mit Sodalösung aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt, dann in wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst und mit Wasser wieder abgeschieden, endlich aus Chloroform umkrystallisiert, bis die dunkle Farbe in Hellgelb übergegangen war.

Diese Darstellungsweise ist aber ziemlich umständlich und liefert schlechte Ausbeuten. Ich habe mich daher für die nachstehenden Untersuchungen des Weges bedient, den Graebe und Drews[2]) für die Darstellung des Dinitro-β-Naphtols angeben.

50 g β-Naphtylamin wurden unter Zusatz von 30 – 35 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 in 1 Liter Wasser gelöst, nach dem Abkühlen auf 30 — 40° mit einem Gemisch von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser versetzt und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz als weisse Masse suspendiert ist, bis auf 3 Liter mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° wird eine wässrige Lösung von 25 g Natriumnitrit allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rot, wird dann mit 400 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 versetzt und gekocht.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. III, 846.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1170.

Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich aus der heissen Lösung sofort das Dinitro-β-Naphtol als dunkelrote zu Warzen vereinigte, pulvrige Masse aus. Dieselbe wurde zur Reinigung in ziemlich verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dem in schönen gelben Nadeln krystallisierenden Salz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das Dinitro-β-Naphtol in hellgrauen Nadeln sofort rein. Es schmilzt bei 198°, ist in Wasser auch beim Kochen äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform. Diese Lösungen sowohl wie die der Salze färben gelb. Die Reaktion verläuft glatt und liefert die der Theorie nahezu entsprechende Ausbeute.

Wie bereits oben erwähnt, kam es mir bei der Untersuchung des Dinitro-β-Naphtols wesentlich darauf an, weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Konstitution dieses Naphtalinabkömmlings zu gewinnen. Zwar haben bereits Graebe und Drews in ihrer oben zitierten Abhandlung über Dinitro-β-Naphtol mitgeteilt, dass bei der Oxydation dieses Körpers sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Salpetersäure die β-Nitrophtalsäure (1, 2, 4) entsteht, woraus hervorgeht, dass beim Nitrieren des β-Naphtols in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe tritt und diejenige, welche sich nicht im hydroxylierten Ring befindet, die β-Stellung einnimmt. Dagegen bleibt die Frage offen, welche der beiden β-Stellungen dieses Kerns sie einnimmt und ferner die nach der Stellung der Nitrogruppe im hydroxylierten Kern.

Vor der Entscheidung dieser Fragen schien es mir noch wichtig, zur genaueren Charakterisierung des Dinitro-β-Naphtols einige Derivate desselben darzustellen.

Baryumsalz des Dinitro-β-Naphtols.

$[C_{10} H_5 (NO_2)_2 O]_2 Ba + H_2 O.$

Man erhält das Baryumsalz des Dinitro-β-Naphtols, wenn man eine Lösung von Dinitro-β-Naphtolkalium mit einer Chlorbaryumlösung versetzt. Da das Baryumsalz schwerer löslich ist, als das Kalisalz, so fällt ersteres sofort als eine rote, breiige Masse nieder; dieselbe wurde auf Porzellan getrocknet und, aus Wasser umkrystallisiert, in schönen orangefarbenen Nadeln gewonnen. Das Salz krystallisiert

mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es nach und nach schon beim Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, rasch indessen bei 100° verliert, wobei es sich ziegelrot färbt. Beim Stehen an der Luft nimmt es unter Wasseranziehung wieder seine ursprüngliche Farbe an.

0,5650 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 120° bis Gewichtskonstanz eintrat, 0,0150 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{10} H_5 (NO_2)_2 O]_2 Ba + H_2 O$,	
$H_2 O$ 2,89 %	2,65 %

Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch und in kaltem sowohl wie in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Baryumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2105 lufttrockenes Salz lieferten 0,0780 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{10} N_4 O_{10} Ba + H_2 O$	
Ba 22,06 %	21,80 %

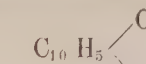
Diamido-β-Naphtolchlorhydrat.

$C_{10} H_5 (OH) (NH_2 . HCl)_2$

Zur Darstellung des Diamido-β-Naphtolchlorhydrats wurden 5 g Dinitro-β-Naphtol mit 15 g (d. i. das doppelte Gewicht der berechneten Menge) Zinn und konzentrierter, reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 reduziert. Die Reduktion findet am zweckmässigsten durch Erwärmen der Substanzen auf dem Wasserbade statt; sie verläuft bei vorsichtigem Zugiessen der Salzsäure ruhig bis zu einem Punkt, wo unter lebhafter Wärmeentwicklung und plötzlichem Aufschäumen alles in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz als hellgraue, breiartige Masse aus, wenn genügend Salzsäure im Überschuss vorhanden war. Das Zinndoppelsalz wird gut abgesaugt, in der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Flüssigkeit wird alsdann in einen dickwandigen Rundkolben, aus welchem vorher wegen der leichten Oxydierbarkeit des Salzes die Luft durch Schwefelwasserstoff verdrängt worden ist, im Schwefelwasserstoffstrom vom Schwefelzinn abfiltriert. Man bringt nunmehr den Kolben mittelst eines Kühlers und Vorstosses mit der Wasserstrahl-

pumpe in Verbindung und dampft die Flüssigkeit auf freier Flamme bei möglichst hohem Vacuum ein. Bei genügender Konzentration scheidet sich das salzsaure Diamido-β-Naphtol an den Wandungen des Kolbens in farblosen Krusten ab, die mittelst konzentrierter Salzsäure, in welcher das Salz fast unlöslich ist, aus dem Gefäss herausgespült werden können. Das von der Salzsäure schleunigst abgesaugte und über Kalk im luftverdünnten Raum getrocknete Salz bildet farblose Nädelchen, welche im trockenen Zustand ziemlich beständig sind. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde durch Waschen mit Alkohol und alsdann mit Äther von der anhaftenden Salzsäure befreit.

Die Chlorbestimmung nach Carius gab Zahlen, welche der Formel:



$C_{10}H_5(OH)(NH_2 . HCl)_2$ entsprechen.

0,1813 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben 0,2064 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_5(OH)(NH_2 HCl)_2$	
Cl 28,34 %	28,13 %

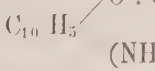
Die quantitative Stickstoffbestimmung nach Dumas bestätigte die obige Formel.

0,1996 g Substanz gaben 20,5 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Barometerstand

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_5(OH)(NH_2 HCl)_2$	
N 11,33 %	11,59 %

Die Base fällt auf Zusatz von Sodalösung zur konzentrierten Lösung des Salzes in weissen Flocken aus, die sich an der Luft unter Dunkelfärbung sehr leicht oxydieren.

Triacetyldiamido-β-naphtol.



$C_{10}H_5(O . COCH_3)(NH . COCH_3)_2$

Gleiche Teile von Diamido-β-Naphtol und entwässertem Natriumacetat wurden innig verrieben und mit drei Teilen Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Dabei findet starke Erwärmung statt, und die ganze Masse wird fest. Zur Been-

digung der Reaktion erhitzt man 10—15 Minuten auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden, wobei man allzustarkes Stossen und ein Anbrennen der Substanz, das leicht eintritt, sorgfältig zu vermeiden hat. Nach dem Erkalten übergiesst man das Reaktionsprodukt mit Wasser; etwa überschüssiges Natriumacetat geht hierbei in Lösung und nicht verbrauchtes Anhydrid wird zersetzt, während die Acetylverbindung sich als graue, flockige Masse abscheidet. Nach längerem Stehen wird dieselbe abfiltriert, auf Porzellan getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert, woraus es beim langsamen Erkalten und auf Zusatz von etwas Wasser in Form weisser, prächtig silberglänzender Nädelchen anschiesst. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203°.

Analyse.

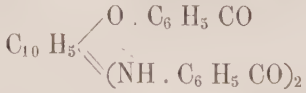
I. 0,2070 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4833 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.

II. 0,1735 g Substanz gaben nach Dumas Methode 14,5 ccm Stickstoff bei 19,5° und 758 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_2OCOCH_3$		Gefunden:	
	I.	II.	I.	II.
C	64,00 %	—	63,67 %	—
H	5,33 „	—	5,75 „	—
N	—	9,33 %	—	9,60 %

Wie die Analyse ergiebt, ist der vorliegende Körper Triacetyl-β-Naphtol; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid hat also eine Acetylierung sowohl der beiden Amidogruppen wie der Hydroxylgruppe stattgefunden.

Tribenzoyldiamido-β-Naphtol.



Die zuerst von Schotten[1]) angegebene Methode, durch Einwirkung von Benzoylchlorid und wässrige Alkalilauge Benzoylverbindungen darzustellen, hat Baumann für den

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII., 2545.

Nachweis und die Bestimmung mehrwertiger Alkohole benutzt, indem er diese Körper durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid in feste, wasserunlösliche Verbindungen überführte. Wie aus weiteren Arbeiten Baumann's und seiner Schüler hervorgeht, hat sich diese Methode auch für die Darstellung der Benzoylverbindungen verschiedener Phenole und aromatischer Aminbasen als geeignet erwiesen.

Ich habe daher versucht, das Diamido-β-Naphtolchlorhydrat nach den Angaben von Hinsberg und Udránszky[1]) zu benzoylieren. Zu diesem Zweck wurde eine verdünnte, wässrige Lösung von Diamido-β-Naphtolchlorhydrat mit einer Mischung von 1 Teil reinem Benzoylchlorid und 10 Teilen 10prozentiger Natronlauge allmählich versetzt, das Reaktionsgemisch lebhaft geschüttelt und gleichzeitig durch einen Wasserstrahl kräftig abgekühlt. Die Reaktion war nach fünf Minuten beendet und führte zu einer graubraunen, sich zu Klumpen zusammenballenden Masse. Dieselbe wurde scharf getrocknet und in heissem Eisessig gelöst, woraus sie in schönen, farblosen Blättchen krystallisierte. Die Analyse ergab, dass eine vollständige Benzoylierung stattgefunden hatte, indem sowohl die Hydroxyl- wie die beiden Amidogruppen den Benzoylrest aufgenommen haben.

Analyse:

0,1636 g Substanz gaben 0,4580 g CO_2 und 0,08759 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_2O.C_6H_5CO$	
C 76,54 %	76,35 %
H 5,76 —	5,93 %

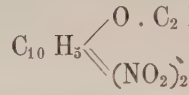
Das Tribenzoyldiamido-β-Naphtol ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Wasser. Es schmilzt bei 265°.

Für die Ortsbestimmung der im hydroxylierten Kern befindlichen Nitrogruppe des Dinitro-β-Naphtols schien es zweckmässig, die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe zu ersetzen, um zu dem Dinitro-β-Naphtylamin zu gelangen. Da wiederholte Versuche, dasselbe durch direkte Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Dinitro-β-Naphtol im zugeschmolzenen Rohr bei 120—150° zu erhalten, fehlschlugen,

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 2545.

so musste zur Darstellung desselben der etwas umständliche, von Graebe und Drews[1]) angegebene Weg eingeschlagen werden, wonach das Dinitro-β-Naphtol zunächst in den Äthyläther und dieser in das Dinitro-β-Naphtylamin übergeführt wird.

Dinitro-β-Naphtoläthyläther.



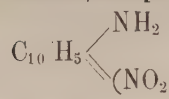
Dinitro-β-Naphtolkalium wurde in Wasser gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge Silbernitratlösung gegeben. Das schwer lösliche Silbersalz fiel sogleich in schönen dunkelroten Flocken nieder, wurde gut abgesaugt, wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Hierauf wurde dasselbe fein pulverisiert und in Portionen von 6—8 g der Einwirkung der berechneten Menge Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_5(NO_2)_2OAg + JC_2H_5 = AgJ + C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$$

Es ist nicht ratsam, die Röhren mit einer grösseren Gewichtsmenge Silbersalz und Jodäthyl, als angegeben, zu beschicken, da schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion eintritt, die durch kräftiges Kühlen reguliert werden muss. Nur auf diese Weise war es mir nach einigen Fehlversuchen gelungen, die Röhren, die überdies durch das infolge der Reaktionswärme unvermeidliche Verdampfen von etwas Jodäthyl zur Entglasung neigen, zuzuschmelzen. Zwar lässt sich das Silbersalz auch durch Erhitzen mit Jodäthyl am Rückflusskühler in den Äthyläther überführen, allein die Ausbeute ist erheblich schlechter als in Befolgung der erstgenannten Methode. Die Röhren wurden bei 100° etwa 8 Stunden erhitzt. Das rote Silbersalz ist hierbei in eine hellgelbe, lehmartige Masse übergegangen, die man auf dem Wasserbade noch einige Zeit erwärmt, um das überschüssige Jodäthyl zu vertreiben. Alsdann wird der Äther aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem er in schönen langen, seidenglänzenden, gelben Nadeln anschiesst.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1171.

Dinitro-β-Naphtylamin.



Zur Darstellung des Dinitro-β-Naphtylamins wurde der Äther mit konzentriertem Ammoniak 12 — 14 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Das Dinitro-β-Naphtylamin bildet nach Beendigung der Reaktion dunkelbraune, zusammengesinterte Krusten. Dieselben wurden gut getrocknet und mit Xylol extrahiert. Das auf diese Weise gewonnene Dinitro-β-Naphtylamin bildet vollkommen reine, prächtig gelbe Nadeln, die bei 238° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Benzo schwer löslich sind.

Wegen der ziemlich umständlichen und langwierigen Darstellung dieses Körpers ist wohl derselbe nicht ausführlicher untersucht worden; ich habe daher einige Derivate desselben dargestellt:

Diamido-β-Naphtylaminchlorhydrat.

$C_{10}\,H_5\,(NH_2)_3\,.\,2\,HCl.$

5 g Dinitro-β-Naphtylamin wurden in ganz analoger Weise, wie dies für die Darstellung des Diamido-β-Naphtols angegeben wurde, fein gepulvert und mit 15 g Zinn und konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zusammengebracht. Die Reaktion verläuft hier etwas träger als bei dem Dinitro-β-Naphtol und bedarf zu ihrer Beendigung ziemlich starke Erwärmung. Nachdem alles in Lösung gegangen, scheidet sich das Zinndoppelsalz beim Erkalten als grauweisserl dicker, krystallinischer Brei ab, der nun gut abgesaugt und in Wasser gelöst wird. Das Zinn wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrierte Lösung eingedampft. Da es sich in diesem Falle um einen Triamidokörper handelt, in welchem vermutlich zwei Amidogruppen sich in Orthostellung befinden, so wurde wegen des grossen Oxydationsbestrebens desselben die Manipulation des Abfiltrierens vom Schwefelzinn und das nachherige Eindampfen des Filtrats nach Möglichkeit beschleunigt. Ich erhielt alsdann ein vollkommen weiss aussehendes Salz, das aus Wasser in schönen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisiert. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Luftpumpenexsiccator über

Natronkalk getrocknet. Dabei nahm sie erst nach längerer Zeit ein konstantes Gewicht an, indem sie offenbar allmählich 1 Molekül Salzsäure verlor. Die Analyse gab dementsprechend Zahlen, die das Vorhandensein von nur 2 Molekülen Salzsäure darthun.

Analyse.

0,2167 g trockener Substanz gaben 0,2482 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_5 (NH_2)_3 2 H Cl$	
Cl 28,45 %	28,29

Wiewohl nun diese Dissoziierung eine nicht gerade häufig beobachtete Erscheinung ist, giebt doch Beilstein[1]) mehrere Analogiefälle an. Um zu sehen, ob mit anderen Säuren sich die teilweise Dissoziierung vermeiden liesse, habe ich auch das schwefelsaure Salz des Diamido-β-Naphtylamins dargestellt.

Diamido-β-Naphtylaminsulfat.

$[C_{10} N_5 (NH_2)_3]_2 . (H_2 SO_4)_3$

Dasselbe entsteht durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Diamido-β-Naphtylaminchlorhydrat mit verdünnter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Salz scheidet sich sofort als weisser, dicker, krystallinischer Brei aus und ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Analyse.

Eine nach Carius ausgeführte Schwefelbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2146 g bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferten 0,2300 Ba SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{10} H_5 (NH_2)_3]_2 (H_2 SO_4)_3$	
S 15,00 %	14,67

Wie die Analyse beweist, hat sich hier das normale Salz gebildet.

[1]) Beilstein, Hdb. d. organ. Chemie Bd. III, S. 1088, 1090, 1094
Triamidobenzolchlorhydrat $C_6 H_9 N_3 . 2 H Cl$.
Methyltriamidotoluolchlorhydrat $C_8 H_{13} N_3 . 2 H Cl$.
Triamidonaphtalinjodat $C_{10} H_{11} N_3 . 2 JH$.

Triacetyldiamido-β-Naphtylamin.

$(C_{10}\,H_5\,(NH\,.\,CO\,CH_3)_3$

Die Darstellung dieser Verbindung war insofern von Interesse, als es bisher nur selten gelungen war, ein Triacetylprodukt zu gewinnen, in welchem sich zwei Amidogruppen in Orthostellung befanden. Zwar entstand in solchen Fällen ein diacetyliertes o-Diamin, zugleich aber, und in weit grösserer Menge, die entsprechende Äthenylverbindung.

Es sei mir bei dieser Gelegenheit gestattet, meine Beobachtungen, die ich in dieser Beziehung gelegentlich der Untersuchung des o-Naphtylendiamins gemacht habe, hier mitzuteilen. Das für diese Arbeit erforderliche Diamin wurde aus dem Phenylazo-β-Naphtylamin in folgender, noch nicht beschriebenen Weise dargestellt.

o-Naphtylendiaminchlorhydrat.

9,3 g Anilin werden mit 200 ccm reiner, rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen. Der entstandene Krystallbrei wird unter guter Kühlung (mit Eis) allmählich mit einer eiskalten Lösung von 6,9 g Natriumnitrit in circa 20 ccm Wasser versetzt. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung wird nach kurzem Kochen in der Kälte mit etwa ihrem gleichen Volumen 90 %igen Alhol verdünnt und langsam in eine Lösung von 15 g β-Naphtylamin in möglichst wenig Alkohol (90 %) gegossen.

$C_6\,H_5\,NH_2\,.\,HCl + Na\,NOO = C_6\,H_5\,N = NOH + Na\,Cl + H_2O$

$C_6\,H_5\,N = NOH + C_{10}\,H_7\,NH_2 = C_6\,H_5\,N = N\,C_{10}\,H_6\,NH_2 + H_2O$

Der so erhaltene Azofarbstoff, das Phenylazo-β-Naphtylamin (das Chlorhydrat entsteht nicht!)[1]) scheidet sich zum kleineren Teil beim Stehen der alkoholischen Lösung aus. Die Hauptmenge krystallisiert erst aus, nachdem die Mutterlauge der ersten Krystallisation auf etwa ¼ ihres Volumens abdestilliert ist. Der Farbstoff wird abdestilliert und auf Porzellan getrocknet.

Zur Reduktion der Azoverbindung ist es notwendig, ein ganz trockenes Präparat anzuwenden, da sonst leicht Verharzung eintritt.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 798.

Der fein gepulverte Farbstoff wird in einer Reibschale mit $1^1/_3$ der zur Reduktion theoretisch notwendigen Menge (etwa gleich dem $2^1/_2$fachen seines Gewichts) Zinnchlorür zusammengerieben. Zu dem Gemenge setzt man unter raschem, beständigem Rühren reine, rauchende Salzsäure. Der Farbstoff wird schnell reduziert.

$$C_6H_5N=N.C_{10}H_6NH_2 + 2(SnCl_2 + aq) + 7HCl = C_6H_5NH_2.HCl + C_{10}H_6(NH_2.HCl)_2 + 2SnCl_4 + 4H_2O$$

Das rötlich gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Alkohol in einen Rundkolben gespült und so lange auf dem Wasserbade erwärmt unter zeitweisem Umschütteln, bis es nahezu weiss geworden ist. Dann lässt man erkalten, saugt den Krystallbrei gut ab, löst ihn in wenig siedendem Wasser und fällt ihn durch konzentrierte Salzsäure wieder aus. Das ausfallende Naphtylendiaminchlorhydrat wird erst auf Porzellan, dann im Vacuum über Kalk getrocknet und stellt eine ganz schwach rosa gefärbte Masse dar. Die Ausbeute ist gut. Zur Feststellung der Reinheit wurde die Verbindung analysiert.

Inzwischen hat Bamberger[1]) ein Verfahren zur Darstellung des o-Naphtylendiamins veröffentlicht, das sich als zweckmässiger erweist. Bamberger reduziert das Phenylazo-β-Naphtylamin mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, filtriert die kochende Lösung in verdünnte Schwefelsäure, trägt das sich bildende Sulfat der Base in feuchtem Zustand in heisse Sodalösung ein und kocht bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das o-Naphtylendiamin in atlasglänzenden, weissen Blättchen ab.

Diacetyl-o-Naphtylendiamin.

$C_{10}H_6(NH.CO.CH_3)_2$

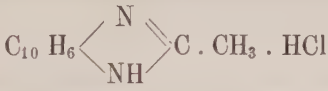
Diese Verbindung wurde nach einer Angabe von Lawson[2]) in der Weise dargestellt, dass etwa 3 g salzsaures o-Naphtylendiamin mit einem Überschuss von entwässertem Natriumacetat fein verrieben und das Gemisch mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig 20—30 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Dabei blieb ein grosser Teil der Masse

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XXII, 1375.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 801.

ungelöst zurück, die, wenn alles o-Naphtylendiamin in die Diacetylverbindung übergegangen wäre, nur Chlornatrium und überschüssiges Natriumacetat sein konnte. Die acetylierte Verbindung ging in Lösung, wurde durch Wasser und Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, woraus sie in schönen, weissen Nädelchen anschiesst. Der Rückstand widersetzte sich indessen allen Lösungsversuchen, konnte also nicht ein Gemisch von Natriumacetat und Kochsalz sein. Die Analyse desselben gab, da eine Reinigung des Körpers wegen seiner ausserordentlich schweren Löslichkeit einerseits und wegen mangelhafter Krystallisationsfähigkeit andererseits nicht angängig war, schlecht stimmende Zahlen, die indessen doch so viel erkennen liessen, dass die Verbindung als Äthenylbase angesprochen werden muss.

Dieselbe rein darzustellen, ist mir auf andere Weise gelungen, und zwar erhielt ich das

Äthenyl-o-Naphtylenamidinchlorhydrat.



durch Kochen des Diacetyl-o-Naphtylendiamins mit einem wasserentziehenden Mittel. — Etwa 3 g Diacetyl-o-Naphtylendiamin wurden mit Phosphoroxychlorid gekocht, bis Alles in Lösung ging. Bei längerem Kochen schied sich plötzlich das salzsaure Salz der Anhydrobase fast vollständig aus und bildete, abfiltriert und mit Ligroin ausgewaschen, eine weisse, in schönen Nadeln krystallisierende Masse.

Analyse.

I. 0,1746 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4214 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

II. 0,2002 g Substanz gaben 0,1289 Ag Cl.

III. Die nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab für 0,1988 g Substanz bei 20,5° C und 748,6 mm Barometerstand 23 ccm Stickstoff.

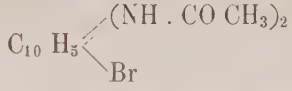
	Berechnet für: $C_{12}\ H_{11}\ N_2\ Cl$			Gefunden:		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
C	65,90 %	—	—	65,80 %	—	—
H	5,00 „	—	—	5,32 „	—	—
Cl	—	16,24 %	—	—	15,94 %	
N	—	—	12,71 %	—	—	13,06 %

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Sodalösung die Base als schwach gelblich gefärbte Masse. Sie ist in Alkohol leicht löslich, ohne daraus zu krystallisieren und schmilzt unter Wasser

Dieselbe Verbindung haben Liebermann und Jacobson durch Reduktion von α-Nitro-β-Acetnaphtalid mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten.

Gleichzeitig sei ein noch nicht beschriebenes Bromderivat des Diacetyl-o-Naphtylendiamins erwähnt:

Bromdiacetyl-o-Naphtylendiamin.



2 g Diacetyl-o-Naphtylendiamin wurden in Eisessig aufgeschwemmt und mit der für 1 Molekül berechneten Menge Brom, verdünnt mit etwas Eisessig, allmählich versetzt. Dabei geht Alles in Lösung, die Farbe wird rotbraun und nach einiger Zeit fällt ein gelblich gefärbtes Pulver nieder, das, aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert, eine weisse krystallinische Masse bildet. Sie schmilzt bei 209° und ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Benzol.

Analyse.

I. 0,1896 g Substanz gaben 0,3619 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.
II. 0,1430 g Substanz gaben 0,0832 g Ag Br.

	Berechnet für: $C_{10} H_5 (NH . CO CH_3)_2 Br$		Gefunden:	
	I	II.	I.	II.
C	52,33 %	—	52,05	—
H	4,05 „	—	4,22	—
Br	—	24,92 %.	—	24,75

Nach dieser Abschweifung kehre ich zurück zu der Darstellung des Triacetyldiamido-β-Naphtylamins. Dasselbe wurde in der unten näher beschriebenen Weise aus Diamido-β-Naphtylaminchlorhydrat, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt. Von dem Zusatz von Eisessig wurde Abstand genommen in Übereinstimmung mit den Angaben von Bistrzycki und Ulffers[1]) Dieselben haben nämlich da-

[1]) Siehe folgende Seite.

rauf aufmerksam gemacht, dass bei der Einwirkung von Eisessig oder anderen konzentrierten, organischen Säuren auf o-Diamine die Salze der Anhydroverbindungen entstehen, während beim Kochen der o-Diamine mit überschüssigen Mengen von Säureanhydriden Diacylverbindungen (s. unten) erhalten werden. Dementsprechend wurde auch aus dem Diamido-β-Naphtylaminchlorhydrat eine Triacetyl-, und nicht eine Acetylanhydroverbindung auf folgende Weise erhalten:

1 Teil salzsaures Diamido-β-Naphtylamin wurde mit 4 Teilen entwässertem Natriumacetat fein verrieben und zu dem Gemisch 6 Teile Essigsäureanhydrid gegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine Reaktion ein, indem sich die Masse stark erwärmte. Zur Vollendung der Reaktion wurde auf dem Sandbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser übergossen und die sich ausscheidende Acetylverbindung aus Eisessig umkrystallisiert. Sie krystallisiert in weissen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung nach vorhergehender Gelbfärbung scharf bei 280°.

Analyse.

0,1783 g der bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,4186 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_3$		Gefunden:
C	64,21 %	63,99
H	5,68 „	5,94

Tribenzoyldiamido-β-Naphtylamin.

$C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_3$

Auch diese Verbindung wurde nach der von Hinsberg und Udránszky[1]) näher beschriebenen Methode in ganz analoger Weise dargestellt, wie das Tribenzoyl-β-Naphtol. Eine verdünnte Lösung von Diamido-β-Naphtylamin wurde mit einer Mischung von 1 Teil Benzoylchlorid und 10 Teilen 10prozentiger Natronlauge unter lebhaftem Schütteln und gleichzeitiger kräftiger Abkühlung allmählich versetzt, das

Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1876.

Unter Diacylverbindungen verstehen die Genannten nach dem Vorschlag von Liebermann (Ber. XXI, 3372 Anm.) Verbindungen, welche aus Diaminen beim Ersatz zweier Amidowasserstoffatome durch Säureradicale entstehen, z. B. Diacetylphenylendiamin.

[1]) Liebigs Annalen 254, 252.

Reaktionsprodukt gut getrocknet und durch Eisessig gereinigt. Es krystallisiert daraus auf Zusatz von etwas Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln. Nach Ausweis der Analyse hat auch in diesem Falle eine vollständige Benzoylierung stattgefunden.

Analyse.

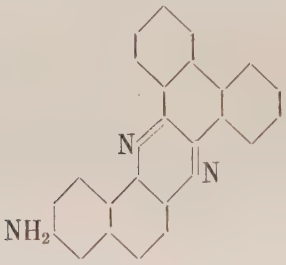
0,2013 g Substanz gaben 0,5630 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_5 (NH . C_6 H_5 CO)_3$	
C 76,48 %	76,00
H 4,76 „	5,01

Das Tribenzoyldiamido-β-Naphtylamin ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 277°.

β-Amido-β-Naphtophenanthrazin.

$C_{24} H_{13} N_2 . NH_2$



Wenn, wie zu erwarten war, zwei der Amidogruppen des oben beschriebenen Triacetylamido-β-Naphtylamins in Orthostellung sich befanden, so musste das Letztere bei der Destillation unter Abspaltung von Essigsäure in eine Monoacetylanhydroverbindung übergehen. Da aber die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials diesen Weg einzuschlagen nicht gestattete, versuchte ich auf eine andere, weniger Substanz erfordernde Weise den Nachweis zu führen, dass sich in der That in jener Verbindung zwei Amidogruppen in Orthostellung zu einander befinden. Die Orthodiamidoverbindungen lassen sich nämlich leicht, wie Otto N. Witt gefunden hat, mit Orthodiketonen kondensieren. Die entstehenden Verbindungen heissen Azine.

Diejenigen Azine, welche im Molekül eine oder mehrere Amidogruppen enthalten, werden nach dem Vorgang von Witt

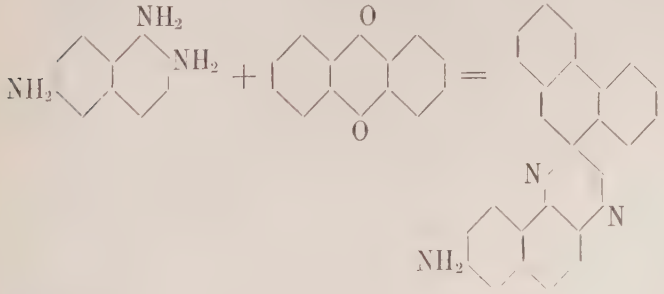
„Eurhodine“ genannt; die Azine sind Farbstoffe, deren Farbstoffnatur aber erst dann zur vollen Geltung kommt, wenn zwei oder mehrere Amidogruppen ins Molekül eingeführt sind.

Eurhodine sind auf verschiedene Art dargestellt worden. Den ersten Repräsentanten dieser Klasse erhielt Witt[1]) durch Erhitzen von Orthoamidoazotoluol und salzsaurem α-Naphtylamin in Phenollösung auf 150°. Eurhodine entstehen ferner noch, wenn Orthodiketone auf Triamine einwirken, die zwei Amidogruppen in der Orthostellung enthalten (Hinsberg[2]). Aus dem beschriebenen Diamido-β-Naphtylamin musste sich demnach bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon ein Amidoazin oder Eurhodin gewinnen lassen. Zu diesem Zweck wurden 2 g Diamido-β-Naphtylaminchlorhydrat unter Zusatz der der nachstehenden Gleichung entsprechenden Menge Natriumacetat in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert.

$$C_{10}H_5(NH_2 . HCl)_3 + 3(C_2H_3O_2Na + aq) =$$
$$C_{10}H_5(NH_2)_3 + 3NaCl + 3C_2H_4O_2 + aq.$$

Sodann wurde die einem Molekül entsprechende Gewichtsmenge Phenanthrenchinon, in Eisessig gelöst, hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit schied sich eine grünlich gelbe, gelatinöse Masse ab, die bei längerem Erwärmen immer heller gelb wurde. Dieselbe wurde nach dem Erkalten gut abgesaugt, auf porösen Porzellanplatten scharf getrocknet und aus Anilin mehrfach umkrystallisiert, woraus sie sich in blattgoldfarbigen, glänzenden Kryställchen abschied.

$$C_{10}H_5(NH_2)_3 + C_{14}H_8O_2 = C_{24}H_{13}N_2 . NH_2 + 2H_2O.$$



[1]) Ber d. D. chem. Ges XVIII, 1119 und XIX, 441.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 1253.

Das entstandene Eurhodin ist in Salzsäure mit rotbrauner Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Ammoniak in gelben Flocken ausgefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, die durch Wasserzusatz in dunkel- bis hellbraun übergeht. In Alkohol und Benzol ist es selbst in Siedehitze schwer löslich. Dagegen ist es ausserordentlich leicht löslich in Anilin und Phenol und kann hieraus durch Alkohol wieder gefällt werden. Es sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen in gelben Flocken, die sich unter dem Mikroskop als haarfeine Krystallnadeln ausweisen.

Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde wiederholt aus Anilin umkrystallisiert, die Krystallblättchen abgesogen, das anhaftende Anilin mit Alkohol fortgewaschen und schliesslich bei 180° getrocknet.

Analyse.

0,2390 g Substanz gaben 0,7300 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

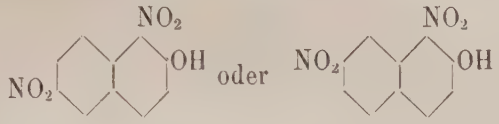
Berechnet für: $C_{24}H_{15}N_3$	Gefunden:
C 83,74 %	83,26 %
H 4,34 „	4,68 „

Das β-Amido-β-Naphtophenanthrazin schmilzt bei 256°. Da, wie bereits oben gesagt wurde, die Azine, beziehungsweise Eurhodine, nur dann entstehen, wenn sich in den der Einwirkung der Orthodiketone ausgesetzten Diaminen die Amidogruppen in der Orthostellung zu einander befinden, so ist die Bildung des vorstehend beschriebenen Körpers ein Beweis dafür, dass in dem Dinitro-β-Naphtol die eine Nitrogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht.

Es könnten sich nun aber die beiden Amidogruppen in ortho (α-β) oder ortho (β-β)-Stellung befinden. Obwohl es sich bisher als nicht möglich erwiesen hat, Azine darzustellen, die sich von einem ortho (β-β)-Diamidonaphtalin ableiten, war die Bildung eines solchen immerhin denkbar. Bei der Darstellung des Dinitro-β-Naphtols durch gleichzeitige Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf β-Naphtylamin musste dann die eine der Nitrogruppen in die zur Hydroxylgruppe benachbarte β-Stellung getreten sein. Ein solcher Eintritt ist indessen wenig wahrscheinlich. Nach den umfassenden Untersuchungen von Liebermann und

Jacobson[1]) substituiert eine in das β-Naphtol eingreifende Diazogruppe das der Hydroxylgruppe benachbarte α-Wasserstoffatom. Da nun bekanntlich eine substituierende Nitrogruppe sich in Bezug auf den Ort, an dem sie eintritt, zumeist der Diazogruppe analog verhält, so ist auch bei der Bildung eines Nitro-$_1\beta$-Naphtols das Entstehen eines ortho-(α-β) Derivates zu erwarten.

Es bleibt nun noch die Frage offen, ob die in dem nicht hydroxylierten Kern befindliche Nitrogruppe in der β oder $_1\beta_1$-Stellung sich befindet, ob also dem Dinitro-$_1\beta$-Naphtol die Konstitutionsformel



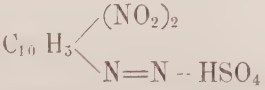
zu geben ist.

Für die Entscheidung dieser Frage schien folgender Weg gegeben. Zunächst stellte ich nach den Angaben von Graebe und Drews[2]) ein dem Dinitro-$_1\beta$-Naphtol entsprechendes

Dinitronaphtalin

$C_{10}\ H_6\ (NO_2)_2$

dar. 8 g Dinito-$_1\beta$-Naphtylamin wurden in reiner, concentrierter Schwefelsäure gelöst und der durch Wasserzusatz entstandene Brei unter guter Kühlung mit Eis allmählich mit einer eiskalten, wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Hierauf wurde nach kurzem Stehen in der Kälte die Diazolösung:



mit etwa ihrem gleichen Volumen 90prozentigem Alkohol verdünnt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu bemerken war. Das entstandene Dinitronaphtalin wurde abgesaugt und aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert in hellgelben Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 161,5°. Da, wie Graebe gezeigt hat,

[1]) Liebigs Annalen 211, 36 ff.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1172.

bei der Oxydation des Dinitro-β-Naphtols die β-Nitrophtalsäure entsteht, das Dinitro-β-Naphtol also die beiden Nitrogruppen in beiden Kernen enthält, wovon sich die eine in β-Stellung befindet, so entspricht das obige Dinitronaphtalin keinem der bisher bekannten. –

Ich versuchte nun dasselbe durch direkte Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Druck in ein entsprechendes Dichlornaphtalin überzuführen, um durch Identifizierung mit einem der bekannten Dichlornaphtaline die Stellung der fraglichen Nitrogruppe zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Dinitronaphtalin mit der abgewogenen Menge Phosphorpentachlorid im Rohr fünf Stunden auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet und hierbei ein starker Geruch nach Salzsäure wahrgenommen. Es hatte also offenbar eine Reaktion in der erwarteten Richtung stattgefunden; der zum grössten Teil verharzte Inhalt des Rohres wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in dem grau-weissen Krystallpulver, das sich abschied, Chlor nachgewiesen. Die schlechte Ausbeute indessen in Verbindung mit der häufig beobachteten Erscheinung, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid leicht eine Umlagerung der Atome stattfindet, die zu irrtümlichen Schlüssen verleitet, hat diesen Weg zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe als zweckmässig nicht erscheinen lassen. Einen besseren Erfolg für die Überführung des Dinitronaphtalins in Dichlornaphtalin versprach ich mir von der Anwendung der durch Gattermann[1]) modifizierten Sandmeyer'schen Reaktion. Gattermann hat nämlich beobachtet, dass Kupferpulver im Gegensatz zu den Kupferoxydulsalzen, deren sich Sandmeyer zu der nach ihm benannten Reaktion bedient, schon bei 0° sehr lebhaft auf Diazoverbindungen einwirkt, und dass sich auf diese Weise leicht die Amidogruppe des Anilins und seiner Homologen durch Brom, Chlor, u. s. w. ersetzen lässt. Da Gattermann seine Versuche nicht nur auf Anilin und Toluidin beschränkte, sondern auch auf Naphtalinderivate, allerdings mit weniger gutem Erfolg ausdehnte, so lag es nahe, auf dieselbe Weise aus dem Dinitronaphtalin das entsprechende Dichlornaph-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1218.

talin zu erhalten. 3 g Dinitronaphtalin wurden mit Zinn- und Salzsäure reduciert, das Zinndoppelsalz gut abgesaugt und in Wasser gelöst. Hierauf wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrierte Lösung unter Verminderung des Luftdrucks eingedampft, bis Krystallbildung eintrat. Das mittelst konzentrierter Salzsäure aus dem Kolben herausgespülte

Diamidonaphtalinchlorhydrat

$C_{10} H_6 (NH_2 HCl)_2$

krystallisirt in schönen, in Wasser sehr leicht löslichen, schwach gelblich gefärbten Nadeln. Um eine Oxydation desselben zu vermeiden, zu welcher es im feuchtem Zustande sehr neigt, und durch welche es sich dunkel färbt, muss man das Salz rasch absaugen, mit absolutem Alkohol und Äther auswaschen, sowie überhaupt für eine schnelle Beendigung der Operation sorgen.

Analyse:

0,2003 g Substanz gaben 0,2429 g AgCl.

Berechnet für: $C_{10} H_6 (NH_2 HCl)_2$		Gefunden:
Cl	30,30 %	29,95

Das für den Gattermann'schen Versuch erforderliche Kupferpulver wurde gewonnen durch Versetzen einer Kupfervitriollösung mit Zinkstaub; auf diese Weise erhält man das Kupferpulver äusserst fein verteilt. Die über demselben befindliche Lösung von Zinksulfat wird durch Dekantierung vom Kupfer abgegossen und letzteres mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen. Um in dem Diamidonaphtalin die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde ersteres zunächst diazotiert.

2 g Diamidonaphtalinchlorhydrat wurden in 12,5 g konzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt und zu dem Gemisch, nachdem dasselbe auf etwa 0° abgekühlt war, allmählich eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit zugegeben. Unter dem Einfluss des Nitrits ging das Salz in Lösung. Die so erhaltene Diazolösung wurde dann nach und nach unter fortwährendem Umrühren mit 2 g Kupferpulver versetzt. Sofort nach dem Zusatz der ersten Quantität Kupfer wurde eine lebhafte Stickstoffentwicklung beobachtet;

trotzdem die Temperatur bei der Reaktion sich nicht über 8° gesteigert hatte, trat doch eine so beträchtliche Harzbildung ein, dass der Versuch als misslungen angesehen werden musste. Es ist nicht ausgeschlossen, dass derselbe ein günstigeres Resultat geliefert hätte, wenn es möglich gewesen wäre, grössere Mengen Material in Anwendung zu bringen. Allein schon die Darstellung des Dinitronaphtalins ergab so geringe Ausbeuten, dass es trotz vieler Mühe nicht gelang, weitere Aufschlüsse bezüglich der oben erörterten Stellungsfrage zu gewinnen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Leiter desselben, Herrn Professor Dr. C. Liebermann, für das mir gütigst zugewandte Wohlwollen bestens zu danken. Desgleichen bin ich dem ersten Assistenten des Laboratoriums, Herrn Dr. A. Bistrzycki, für die liebenswürdige Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, welche mir derselbe bei Ausführung der vorstehenden Arbeit in reichstem Masse hat zu teil werden lassen, zu grossem Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Der Isomorphismus ist kein Hilfsmittel zur Atomgewichtsbestimmung.

II.

Die Orthooxyazofarbstoffe enthalten keine Hydroxylgruppe.

III.

Die Raoult'sche Methode ist zur Bestimmung der Molekulargrösse nicht vergasbarer Körper geeignet.

Vita.

Natus sum, Eugenius Loewe, in urbe Zuelz die XXVII mensis Novembris h. s. LVII patre Max, matre Rosa e gente Fraenkel, quos vivos magnopere laetor. Fidei addictus sum mosaicae Primis litterarum elementis domi imbutus gymnasium reale Nissensis adii, quod florebat sub auspiciis illustrisssimi rectoris Dr. Sondhauss. Examine maturitatis superato per quatuor annos studiis operam dedi chemicis, physicis, philosophicis in Universitate Berolinensi.

Exercitationibus chemicis in laboratorio chemico secundo universitatis Berolinensis, cui praeerat vir illustrissimus Prof. Dr. C. Rammelsberg, deinde in laboratorio organico viri doctissimi Prof. Dr. C. Liebermann me dedidi.

Interfui scholis celeberrimorum virorum: Dilthey, Gabriel, de Hofmann, Liebermann, Paalzow, Rammelsberg, Schotten, Witt. Quibus cum omnibus, tum praecipue C. Liebermann, optime de me meritis gratias ago quam maximas, semperque habebo.